

## **PROCEDE DE TRAITEMENT PAR SULFURATION DE PIECES EN ALLIAGE FERREUX.**

5 L'invention concerne un procédé de traitement des surfaces  
métalliques et plus généralement les surfaces des pièces en alliages ferreux  
dans le but d'améliorer leur propriété de résistance au grippage.

10 De tels traitements sont parfaitement connus par l'homme du métier  
et très utilisés dans la conception d'organes mécaniques, par exemple  
lorsque des pièces doivent frotter entre elles dans des conditions sévères de  
charge et de pression. Ces traitements peuvent également s'appliquer, ou  
être appliqués, aussi bien dans des cas de lubrification (à l'huile, à la  
graisse, ...) que dans des cas d'absence de telle lubrification.

15 Différents procédés ont été proposés pour former à la surface des  
pièces en alliage ferreux, des composés aptes à améliorer les interactions  
avec l'environnement.

20 Parmi les différents procédés de traitement connus, on peut citer les  
procédés d'oxydation superficielle qui permettent d'améliorer la résistance  
à la corrosion. On connaît également les procédés de phosphatation d'outils  
qui, par la création d'une couche superficielle de phosphate de fer,  
permettent d'améliorer, dans des proportions notables, les effets de la  
lubrification.

25

Enfin, on connaît des procédés de traitement de sulfuration.

L'invention concerne plus particulièrement ce dernier type de  
traitement.

5 La sulfuration des aciers et les effets sur la lubrification d'une  
couche superficielle de sulfure de fer sont parfaitement connus de l'homme  
du métier et ressortent, par exemple, de l'enseignement des brevets FR 1  
406 530 et FR 2 823 227.

10 Selon l'enseignement du brevet FR 1 406 530, les pièces métalliques  
traitées sont immergées dans un bain de sel fondu ionisé. Cette sulfuration  
électrolytique en sels fondus peut constituer une menace pour  
l'environnement.

15 Selon l'enseignement de la demande de brevet FR 2 823 227, on  
dépose, sur la pièce à traiter, un revêtement de sulfure de fer ayant une  
épaisseur et un rapport Fe/S appropriés, le revêtement étant sélectionné  
parmi ceux dont la surface a une dimension fractale au moins égale à 2,6.  
Là encore, ce procédé met en œuvre une sulfuration électrolytique qui peut  
entraîner des contraintes techniques limitant sa productivité. On observe par  
20 ailleurs que les sels utilisés sont des produits onéreux.

Une autre solution ressort de l'enseignement du brevet US 6 139 973  
qui concerne un procédé permettant de déposer du sulfure de fer par  
électrolyse cathodique d'une solution aqueuse. Parmi les inconvénients,  
25 outre les limitations inhérentes au procédé électrolytique concernant la  
forme des pièces à traiter, il apparaît que la couche de FeS n'est pas obtenue  
par réaction chimique, mais déposée sur la surface de l'acier, ce qui pose  
de réels problèmes d'adhérence.

Le problème que se propose de résoudre l'invention est d'avoir une toxicité réduite, d'une part, et de ne pas utiliser d'électrolyse, d'autre part, de sorte que l'énergie nécessaire est limitée au maintien à une température déterminée de la solution aqueuse.

5 On observe également que l'absence de passage de courant permet de maîtriser, avec une grande précision et une grande reproductibilité, la composition, l'épaisseur et la continuité des couches superficielles et permet de traiter également des pièces de formes complexes, y compris celles présentant des cavités (alésage, trous borgnes, engrenages, ...).

10

Pour résoudre un tel problème, il a été conçu et mis au point un procédé de traitement par sulfuration de pièces en alliage ferreux, selon lequel on immerge les pièces dans un bain d'une solution aqueuse, sans passage d'un courant électrique, portée à une température comprise entre  
15 environ 100°C et 140°C et pendant une durée comprise entre 5 et 30 mn environ. Le bain de solution aqueuse présente des concentrations de soude de thiosulfate de sodium et de sulfure de sodium.

20 La soude joue le rôle d'agent corrosif vis-à-vis des pièces en alliage ferreux et permet la libération d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  nécessaires à la précipitation d'une couche de sulfure de fer sur les pièces. La composante soufrée du thiosulfate permet également la précipitation de cette couche de sulfure de fer. Enfin, le sulfure de fer est également un agent important dans le procédé de sulfuration.

25

Avantageusement, le pouvoir sulfurant du bain nécessite la présence de soude à des concentrations comprises entre 400 et 1000 g/l, de thiosulfate de sodium à des concentrations comprises entre 30 et 300g/l et de sulfure de sodium à des concentrations comprises entre 60 et 120 g/l.

Avantageusement, la température de travail du bain est comprise entre environ 120°C et 140°C. Pour une question de simplification, il est possible de travailler au point d'ébullition qui dépend de la composition de la solution aqueuse.

La résistance au grippage résultant du procédé de traitement selon l'invention, est évaluée selon le test sur machine Faville Levally selon la norme ASTM-D-2170.

D'une manière parfaitement connue pour un homme du métier, ce test consiste à traiter une éprouvette cylindrique de diamètre 6,35 mm et de hauteur de 50 mm en acier 16NC6 cémentée trempée et rectifiée. L'éprouvette est serrée entre deux mors taillés en V à 90° sur lesquels on applique une charge croissant linéairement en fonction du temps. L'essai est arrêté lorsqu'il y a grippage ou fluage de l'éprouvette. Ce test est caractérisé par une grandeur appelée note Faville qui est l'intégrale de la charge, appliquée par rapport au temps, cette note étant exprimée en daN.s. A cet égard, il est apparu que, lorsque l'éprouvette est traitée selon le procédé conforme à l'invention, la note Faville doit être supérieure à 12 000 daN.s. et l'éprouvette doit avoir fluée et non grippée.

On renvoie ci-après aux exemples donnés à titre indicatif nullement limitatif, et qui montrent les résultats obtenus avec les caractéristiques du procédé selon l'invention, en comparaison des traitements selon l'état antérieur de la technique.

Exemple 1

Selon cet exemple, on compare la note Faville d'éprouvettes en acier 16NC6 cémentées trempées, dans le cas d'une éprouvette non traitée (1), d'une éprouvette phosphatée (2), d'une éprouvette oxydée (3), d'une éprouvette conforme au procédé de l'invention (4). On renvoie au tableau ci-dessous :

	1	2	3	4
	Eprouvette non traitée	Eprouvette phosphatée	Eprouvette oxydée	Eprouvette sulfurée
Note Faville daN.s	5000	5500	5300	15000
Arrêt de l'essai	grippage	grippage	grippage	Fluage

L'éprouvette traitée selon l'invention est trempée dans une solution aqueuse contenant, au montage du bain, 775 g/l de soude, 200g/l de thiosulfate de sodium et 90g/l de sulfure de sodium. Le traitement est réalisé à 130°C pendant 15 minutes.

Il ressort de ce test que les solutions 1, 2 et 3 ne confèrent à la pièce aucune propriété antigrippante alors que la solution 4, conforme à l'invention, est caractérisée par un effet antigrippant élevé étant donné que la note Faville est multipliée par 3.

Exemple 2 :

20

Dans cet exemple, on compare la note Faville d'éprouvettes en acier 16NC6 cémentées trempées, sulfurées par le procédé conforme à l'invention

(1) et par le procédé électrolytique, comme il ressort de l'enseignement du brevet FR 2.823.227. On renvoie au tableau ci-après :

		1	2
		Eprouvette sulfurée suivant l'invention	Eprouvette sulfurée conformément à FR 2.823.227
Note daN.s	Faville	15000	11000
Arrêt de l'essai		fluage	Fluage

5

L'éprouvette conforme à l'invention est traitée dans une solution aqueuse contenant au montage du bain 775 g/l de soude, 200 g/l de thiosulfate de sodium et 90g/l de sulfure de sodium.

10

Le traitement a été réalisé à 130°C pendant 15 minutes.

Il ressort de ces tests que les solutions 1 et 2 ont des propriétés antigrippantes et que l'éprouvette sulfurée selon le procédé de l'invention (1) présente un comportement plus performant de 36 %.

15

Exemple 3 :

Dans cet exemple, toutes les éprouvettes sont traitées en solution aqueuse en faisant varier la température, les concentrations initiales en soude (NaOH), en thiosulfate de sodium ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ), en sulfure de sodium ( $\text{Na}_2\text{S}$ ).

20

On renvoie au tableau ci-après.

Solution	1	2	3	4	5	6
Température (g/l)	130	130	130	80	130	130
NaOH (g/l)	775	775	1000	775	550	275
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g/l)	200	0	200	200	200	200
Na <sub>2</sub> S (g/l)	90	90	0	90	120	90
Note Faville daN.s	15000	5300	8300	6000	14000	8500
Arrêt de l'essai	fluage	grippage	grippage	grippage	fluage	grippage

5

Il ressort de ce tableau que :

- La solution 1 est conforme aux caractéristiques souhaitées compte tenu des conditions d'élaboration et de la note du test Faville.
- 10 - Les solutions 2 et 3 ne sont pas conformes, en considérant leurs concentrations initiales en thiosulfate de sodium et en sulfure de sodium. Ces deux exemples illustrent l'effet synergique des thiosulfates et sulfures pour le traitement d'aciers.
- La solution 4, qui est similaire à la solution 1 en ce qui concerne la  
15 composition de la solution aqueuse, n'est pas conforme du fait de la température de traitement qui est trop basse pour que les réactions sur l'éprouvette puissent avoir lieu de façon efficace et apporter une résistance au grippage.
- La solution 5 donne un résultat conforme en terme antigrippage, malgré  
20 une composition du bain différente de celle de la solution 1.

- La solution 6 ne conduit pas à une réponse en antigrippage satisfaisante compte tenu d'une concentration trop faible en soude.

5        Selon les caractéristiques de l'invention, on observe que les pièces, traitées selon le procédé revendiqué, présentent de l'oxygène dans les différentes couches.

      Les avantages ressortent bien de la description, en particulier on souligne et on rappelle :

- le respect de l'environnement ;
- 10    - la maîtrise avec une grande précision et une grande reproductibilité, de la composition, de l'épaisseur et de la continuité des couches superficielles ;
- l'absence de passage du courant permettant, notamment, de traiter des pièces de formes complexes y compris celles présentant des cavités.

15



## REVENDICATIONS

- 5      -1- Procédé de traitement par sulfuration de pièces en alliage ferreux,  
*caractérisé en ce que* l'on immerge les pièces dans un bain d'une solution aqueuse, sans passage d'un courant électrique, avec des concentrations de soude, de thiosulfate de sodium et de sulfure de sodium, ladite solution étant portée à une température comprise entre environ 100°C et 140°C et pendant une durée comprise entre 5 et 30 minutes environ.
- 10      -2- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les concentrations de soude sont comprises entre 400 et 1000 g/l environ, celles de thiosulfate de sodium entre 30 et 300 g/l environ et celles de sulfure de sodium entre 60 et 120 g/l environ.
- 15      -3- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la température de travail du bain est comprise entre environ 120°C et 140°C et est de préférence de 130°C environ.
- 20      -4- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la durée d'immersion est de préférence de 15 mm environ.
- 25      -5- Pièces traitées selon le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR2004/050487

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C23C18/16 C23C18/54 C23C8/42

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, INSPEC, COMPENDEX, CHEM ABS Data, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 823 227 A (CT STEPHANOIS DE RECH S MECANI) 11 October 2002 (2002-10-11) cited in the application *page 2, lignes 1-4; page 4, lignes 10-14; page 5, lignes 2-18; page 8, lignes 16-23*	1-5
A	US 6 139 973 A (OKABAYASHI YUTAKA ET AL) 31 October 2000 (2000-10-31) cited in the application *colonne 1, lignes 34-47; colonne 2, lignes 1-3; revendication 1*	1-5
	----- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the International filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 March 2005

Date of mailing of the international search report

30/03/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Boussard, N

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR2004/050487

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	"CHEMICAL ABSTRACTS + INDEXES, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. COLUMBUS, US" CHEMICAL ABSTRACTS + INDEXES, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. COLUMBUS, US, November 1989 (1989-11), XP000062866 ISSN: 0009-2258 abstract -----	1-5
A	GB 2 125 067 A (STEPHANOIS RECH MEC) 29 February 1984 (1984-02-29) *page 1, lignes 1-20* -----	1-5

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No  
PCT/FR2004/050487

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2823227	A	11-10-2002	FR 2823227 A1	11-10-2002
			CA 2443005 A1	17-10-2002
			EP 1386018 A2	04-02-2004
			WO 02081769 A2	17-10-2002
			JP 2004526059 T	26-08-2004
			US 2004146753 A1	29-07-2004
US 6139973	A	31-10-2000	JP 11050297 A	23-02-1999
GB 2125067	A	29-02-1984	FR 2531458 A1	10-02-1984
			BR 8304161 A	13-03-1984
			IT 1164358 B	08-04-1987
			JP 1490145 C	07-04-1989
			JP 59089793 A	24-05-1984
			JP 63012158 B	17-03-1988

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

ande Internationale No  
PCT/FR2004/050487

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 7 C23C18/16 C23C18/54 C23C8/42

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 7 C23C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)  
EPO-Internal, INSPEC, COMPENDEX, CHEM ABS Data, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FR 2 823 227 A (CT STEPHANOIS DE RECH S MECANI) 11 octobre 2002 (2002-10-11) cité dans la demande *page 2, lignes 1-4; page 4, lignes 10-14; page 5, lignes 2-18; page 8, lignes 16-23*	1-5
A	US 6 139 973 A (OKABAYASHI YUTAKA ET AL) 31 octobre 2000 (2000-10-31) cité dans la demande *colonne 1, lignes 34-47; colonne 2, lignes 1-3; revendication 1*	1-5
	----- -/--	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### \* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*G\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

17 mars 2005

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

30/03/2005

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Boussard, N

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	"CHEMICAL ABSTRACTS + INDEXES, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. COLUMBUS, US" CHEMICAL ABSTRACTS + INDEXES, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. COLUMBUS, US, novembre 1989 (1989-11), XP000062866 ISSN: 0009-2258 abrégé -----	1-5
A	GB 2 125 067 A (STEPHANOIS RECH MEC) 29 février 1984 (1984-02-29) *page 1, lignes 1-20* -----	1-5

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Recherche Internationale No  
PCT/FR2004/050487

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2823227	A	11-10-2002	FR 2823227 A1	11-10-2002
			CA 2443005 A1	17-10-2002
			EP 1386018 A2	04-02-2004
			WO 02081769 A2	17-10-2002
			JP 2004526059 T	26-08-2004
			US 2004146753 A1	29-07-2004
US 6139973	A	31-10-2000	JP 11050297 A	23-02-1999
GB 2125067	A	29-02-1984	FR 2531458 A1	10-02-1984
			BR 8304161 A	13-03-1984
			IT 1164358 B	08-04-1987
			JP 1490145 C	07-04-1989
			JP 59089793 A	24-05-1984
			JP 63012158 B	17-03-1988